A multilayer thermoplastic sheet or plate material for the production of thermoformed articles comprises external polyolefin layers and an internal layer comprising a styrene compound mixed with polyolefin

Publication number:	FR2832954 (A1)		Cited documents:
Publication date:	2003-06-06		Cited documents:
Inventor(s):	DUPOYET GUY; GAIFFE XAVI	ER; RONZON PAUL	US3589976 (A)
Applicant(s):	GAILLON [FR]		US4292355 (A)
Classification:			FR2494184 (A1)
international:	US4464439 (A)		
European:	7): B32B27/32; B32B27/08 B32B27/08		US5344714 (A)
Application number:	FR20010015606 20011203		more >>
Priority number(s):	FR20010015606 20011203		
Abstract of FR 2832	954 (A1)		
sheet or plate which ayer composed mai at least one interior I more styrene compo hicknesses of the la	lastic material in the form of a comprises at least one exterior nly or totally of polyolefins and ayer comprising mainly one or unds, the composition and yers being such that the ists mainly of polyolefins.		

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE (11) Nº de publication : (à n'utiliser que pour les

2 832 954

PARIS

commandes de reproduction) (21) No d'enregistrement national :

01 15606

(51) Int Ci7: B 32 B 27/32, B 32 B 27/08

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION Α1

(22) Date de dépôt : 03.12.01.

(30) Priorité :

(71) Demandeur(s): GAILLON Société anonyme — FR.

Date de mise à la disposition du public de la demande : 06.06.03 Bulletin 03/23.

66 Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : Se reporter à la fin du présent fascicule

60 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

Inventeur(s): DUPOYET GUY, GAIFFE XAVIER et RONZON PAUL.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s): GERMAIN ET MAUREAU.

MATERIAU THERMOPLASTIQUE SOUS FORME DE FEUILLE OU DE PLAQUE PRESENTANT UNE STRUCTURE MULTICOUCHES.

(57) Selon l'invention, ce matériau (1) comprend: - au moins une couche " extérieure " (2), c'est-à-dire dé-finissant au moins une des faces principales du matériau qui est composée majoritairement ou totalement de po-lyoléfines, et

- au moins une couche " intérieure " (3) adjacente à chaque couche "extérieure" (2), qui comprend majoratra et arie-que couche "extérieure" (2), qui comprend majoritairement un ou plusleurs composés de styrène, les compositions et épalaseurs relatives de ces couches (2, 3) étant déterminées de manière telle que le matériau (1)

soit composé, dans sa globalité, majoritairement de polyoléfines.

딾



La présente invention concerne un matériau thermoplastique sous forme de feuille ou de plaque.

Ce matériau est, dans son utilisation la plus fréquente, destiné à être transformé par thermoformage pour la fabrication de pièces devant 5 répondre cumulativement aux conditions suivantes :

- résistance élevée aux chocs :
- résistance chimique élevée, notamment en ce qui concerne la tenue aux hydrocarbures et aux solvants ;
- coût de fabrication peu élevé, rendant possible la fabrication 10 des pièces en grande série :
 - bonne soudabilité, et
 - très bonne stabilité dimensionnelle.

Les pièces thermoformées susceptibles d'être fabriquées à partir du matériau selon l'invention peuvent être utilisées notamment dans tout 15 genre d'industrie, dans le domaine agricole ou dans le domaine de la manutention; il peut s'agir de palettes de manutention, de carters de machines, de capotages divers, de doublages de coffres de véhicule, de pare-chocs, ou d'éléments de carrosserie externe ou interne pour véhicules.

Le matériau selon l'invention peut également être utilisé à l'état 20 plan ou non transformé dans des domaines où la conservation d'une bonne planéité de la feuille ou de la plaque est importante, notamment dans le domaine des arts graphiques en général.

Pour les applications précitées, il existe, dans la gamme des polyoléfines, des matériaux thermoplastiques sous forme de feuille ou de 25 plaque à structure monolithique. Ces matériaux sont composés, pour la matrice polymère, à 100 % de polyéthylène (à haute, moyenne ou basse densité) ou de polypropylène (homopolymère, copolymère ou mélange de ces grades).

Ces matériaux présentent les avantages d'être résistants aux 30 chocs, résistants chimiquement, de permettre l'obtention de pièces avec des coûts de fabrication peu élevés et d'avoir une bonne soudabilité.

Par contre, ces matériaux ont pour inconvénient essentiel de présenter une instabilité dimensionnelle importante dans le temps, rendant leur emploi guère souhaitable ou impossible dans certaines applications, 35 notamment dans celles citées plus haut. Cette instabilité résulte notamment d'un taux de retrait élevé, de l'ordre de 1,2 à 3 %, voire plus,

qui est difficilement maîtrisable durant le processus de fabrication, et qui entraîne divers contraintes de mise en œuvre.

De plus, le thermoformage de ces matériaux existants implique un temps de cycle élevé compte tenu de la forte inertie thermique de ces 5 matériaux : l'échauffement adéquat au coeur de la feuille ou de la plaque est problématique à obtenie, et le refroidissement des pièces obtenues est d'autant plus long que l'échauffement a été important. Ce refroidissement implique souvent la mise des pièces sur des conformateurs, qui complexifient l'installation.

En outre, de par la nature semi-critalline de ces polyoléfines, la plage de températures idéales pour le thermoformage est relativement étroite, ce qui implique un contrôle précis de la température d'échauffement du matériau et génère des contraintes notables de mise en oeuvre.

10

15

25

35

Il existe également, dans la gamme des polyoléfines, des matériaux thermoplastiques susceptibles d'être obtenus sous forme de feuille ou plaque à structure multicouche.

Ces matériaux présentent sensiblement les mêmes Inconvénients de manque de stabilité dimensionnelle et de difficultés de 20 mise en oeuvre que ceux précités.

La présente Invention a précisément pour objet de fournir un matériau remédiant à ces inconvénients.

Le matériau qu'elle concerne présente, de manière connue en soi, une structure multicouches.

Selon l'invention, le matériau comprend :

- au moins une couche "extérieure", c'est-à-dire définissant au moins une des faces principales du matériau, qui est composée majoritairement ou totalement de polyoléfines, et

 - au moins une couche "intérieure" adjacente à chaque couche
 30 "extérieure", qui comprend majoritairement un ou plusieurs composés de styrène,

les compositions et épaisseurs relatives de ces couches étant déterminées de manière telle que le matériau soit composé, dans sa globalité, majoritairement de polyoléfines.

Sur au moins une de ses faces principales, de préférence sur les deux, et globalement, le matériau selon l'invention est composé

majoritairement de polyoléfines, de sorte qu'il conserve les caractéristiques recherchées des polyoléfines, à savoir tenue aux chocs, résistance chimique, coût de fabrication peu élevé et bonne soudabilité.

Grâce à la ou aux couche(s) "intérieure(s)" qu'il comprend, le 5 matériau selon l'invention s'avère présenter une stabilité dimensionnelle nettement plus élevée qu'un matériau monolithique ou multicouches en polyoléfines, que ce soit à l'état non transformé ou à l'état transformé. De plus, ce matériau nécessite moins d'énergie pour l'obtention de la plasticité adaptée à un thermoformage, et est plus tolérant qu'un matériau connu en 10 ce qui concerne la plage de températures dans laquelle la plasticité idéale existe.

Le matériau selon l'invention permet d'obtenir, de par sa stabilité dimensionnelle et ses avantages de mise en oeuvre, des pièces de formes plus complexes et avant une meilleure définition de forme que les 15 pièces pouvant être obtenues avec les matériaux selon la technique antérieure.

De préférence, le matériau comprend au moins trois couches, à savoir deux couches "extérieures" placées de part et d'autre d'une ou plusieurs couches "intérieures".

Cette structure favorise la stabilité dimensionnelle du matériau, tant à l'état non thermoformé qu'à l'état thermoformé, en éliminant l'"effet de bilame" qui pourrait exister lorsqu'il comprend uniquement deux couches. En outre, les caractéristiques recherchées, notamment la résistance chimique, existent ainsi sur les deux faces principales du 25 matériau.

Les couches "extérieures" peuvent être de même épaisseur ou d'épaisseurs différentes.

De préférence.

20

- la proportion de polyoléfines dans chaque couche "extérieure" 30 est de 90 à 100 %, et

 la proportion de composé(s) de styrène dans chaque couche "intérieure" est de 60 à 90 %.

Avantageusement, chaque couche "intérieure" comprend une ou plusieurs polyoléfines, de préférence la ou les mêmes que celles constituant 35 la ou les couches "extérieures".

Cette ou ces polyoléfines permettent d'obtenir, le cas échéant, la teneur majoritaire en polyoléfines, et l'identité de polyoléfines entre la ou les couches "intérieures" et la ou les couches "extérieures" avorise la liaison entre ces couches. Ce dispositif permet d'éviter l'emploi de couches 1 Intermédiaires de liaison, ce qui abaisse le prix de revient du matériau.

Lorsqu'une ou plusieurs de telles couches intermédiaires de liaison sont requises, cette ou ces couches sont de préférence des copolymères ou terpolymères d'éthylène.

Selon une possibilité,

10

30

- chaque couche "extérieure" est en polyéthylène, et
- la couche "intérieure" adjacente à chaque couche "extérieure" est formée par un mélange de polystyrène et de polyéthylène, incluant un compatibilisant.

Ce mélange peut notamment être celul commercialisé sous la 15 dénomination "KOBLEND 475" ou "KOBLEND 477" par la société ENICHEM.

Selon une autre possibilité.

- chaque couche "extérieure" est en polypropylène, et
- la couche "intérieure" adjacente à chaque couche "extérieure"
 est formée par un mélange d'acrylo-butadiène-styrène et de polypropylène.

Pour sa bonne compréhension, l'invention est à nouveau décrite cl-dessous en référence au dessin schématique annexé représentant, à titre d'exemples non limitatifs, trois formes de réalisation possibles du matériau qu'elle concerne.

25 Les figures 1 à 3 sont des vues en coupe du matériau selon respectivement ces trois formes de réalisation.

Les couches du matériau qui se retrouvent de manière similaire ou identique d'une forme de réalisation à une autre seront désignées par les mêmes références numériques et ne seront pas décrites une nouvelle fois.

La figure 1 représente un matériau thermoplastique 1 sous forme de feuille ou de plaque d'épaisseur totale par exemple comprise entre 2 et 8 mm.

Ce matériau 1 comprend une couche 2 en polyéthylène et une couche 3 liée à cette couche 2, formée par un mélange de polystyrène et 35 de polyéthylène, incluant un compatibilisant. Ce mélange est du type de

celui commercialisé sous la dénomination "KOBLEND 477" par la société ENICHEM.

La couche 2 a une épaisseur pouvant aller de 35 à 50 % de l'épaisseur totale, la couche 3 a une épaisseur pouvant aller de 65 à 50 % de l'épaisseur totale, et la proportion de polyéthylène dans la couche 3 est d'au moins 25 %, de sorte que le matériau 1 est, dans sa globalité, composé majoritairement de polyéthylène.

La figure 2 représente un matériau 1 d'épaisseur totale par exemple comprise entre 0,3 et 1,2 mm comprenant deux couches 10 "extérieures" 2, c'est-à-dire définissant chacune l'une des faces principales du matériau 1, de mêmes épaisseurs, et une couche "intérieure" 3 liée par ses faces principales aux couches 2. Chaque couche 2 est en polypropylène tandis que la couche 3 est formée par un mélange d'acrylo-butadiène-styrène et de polypropylène, selon une proportion de 60 à 90 % 15 d'acrylo-butadiène-styrène et de 40 à 10 % de polypropylène.

Pour une couche 3 qui serait constituée de 75 % d'acrylobutadiène-styrène et de 25 % de polypropylène, chacune des couches 2 a une épaisseur pouvant aller 18 à 25 % de l'épaisseur totale, et la couche 3 a une épaisseur pouvant aller de 64 à 50 % de l'épaisseur totale, de telle 20 sorte que le matériau 1 est composé majoritairement de polypropylène.

La figure 3 représente un matériau 1 de structure similaire à celle du matériau représenté sur la figure 2 sinon que les couches "extérieures" 2 ont des épaisseurs différentes, l'une étant de 2 à 5 fois plus épaisse que l'autre par exemple, mais la couche 3 ayant une épaisseur 25 encore comprise entre 64 à 50 % de l'épaisseur totale de telle sorte que le matériau 1 est composé majoritairement de polypropylène.

Le matériau 1 est destiné en priorité à être transformé par thermoformage. Grâce au fait qu'il inclut majoritairement des polyoléfines, il conserve les caractéristiques recherchées des polyoléfines, à savoir tenue 30 aux chocs, résistance chimique, coût de fabrication peu élevé et bonne soudabilité ; grâce à la ou aux couchel) 3 qu'il comprend, ce matériau 1 présente en outre une stabilité dimensionnelle nettement plus élevée qu'un matériau monolithique ou multicouches uniquement en polyoléfines, que ce soit à l'état non transformé ou à l'état transformé.

Le matériau 1 a en outre pour avantages de nécessiter moins d'énergie pour l'obtention de la plasticité adaptée à un thermoformage, et

35

d'être plus tolérant qu'un matériau connu en ce qui concerne la plage de températures dans laquelle la plasticité idéale existe.

Le matériau 1 permet ainsi d'obtenir, de par sa stabilité dimensionnelle et ses avantages de mise en œuvre, des pièces de formes 5 plus complexes et ayant une meilleure définition de forme que les pièces pouvant être obtenues avec les matériaux selon la technique antérieure.

Les plèces thermoformées susceptibles d'être fabriquées à partir du matériau 1 peuvent être utilisées notamment dans tout genre d'industrie, dans le domaine agricole ou dans le domaine de la manutention ; il peut s'agir de palettes de manutention, de carters de machines, de capotages divers, de doublages de coffres de véhicule, de pare-chocs, ou d'éléments de carrosserie externe ou interne pour véhicules.

Il va de soi que l'invention n'est pas limitée aux formes de réalisation ou aux utilisations décrites cl-dessus à titre d'exemples mais qu'elle en embrasse au contraire toutes les variantes de réalisation entrant dans le champ de protection défini par les revendications cl-annexées.

Ainsi, le matériau selon l'invention peut également être utilisé à l'état non transformé dans des domaines où la conservation d'une bonne planéité de la feuille ou de la plaque est importante, notamment dans le domaine des 20 arts graphiques en général.

REVENDICATIONS

- 1 Matériau thermoplastique (1) sous forme de feuille ou de plaque, présentant une structure multicouche, caractérisé en ce qu'il 5 comprend :
 - au moins une couche "extérieure" (2), c'est-à-dire définissant au moins une des faces principales du matériau (1), qui est composée majoritairement ou totalement de polyoléfines, et
- au moins une couche "intérieure" (3) adjacente à chaque
 couche "extérieure" (2), qui comprend majoritairement un ou plusieurs composés de styrène.

les compositions et épaisseurs relatives de ces couches (2, 3) étant déterminées de manière telle que le matériau (1) soit composé, dans sa globalité, majoritairement de polyoléfines.

- 2 Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend au moins trois couches (2, 3), à savoir deux couches "extérieures" (2) placées de part et d'autre d'une ou plusieurs couches "intérieures" (3).
- 3 Matériau selon la revendication 2, caractérisé en ce que les
 20 couches "extérieures" (2) sont de même épaisseur.

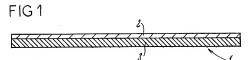
15

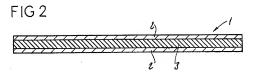
- 4 Matériau selon la revendication 2, caractérisé en ce les couches "extérieures" (2) sont d'épalsseurs différentes.
 - 5 Matériau selon la revendication 1 à 4, caractérisé en ce que :
- la proportion de polyoléfines dans chaque couche "extérieure"
 (2) est de 90 à 100 %, et
 - la proportion de composé(s) de styrène dans chaque couche "intérieure" est de 60 à 90 %.
- 6 Matériau selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que chaque couche "intérieure" comprend une ou plusieurs polyoléfines, 30 de préférence la ou les mêmes que celles constituant la ou les couches "extérieures".
 - 7 Matériau selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il comprend au moins une couche intermédiaire de liaison entre chaque couche "extérieure" et la couche "intérieure" adjacente.

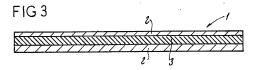
- 8 Matériau selon la revendication 7, caractérisé en ce que chaque couche intermédiaire de liaison est en un copolymère ou terpolymère d'éthylène.
- 9 Matériau selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en

5 ce que :

- chaque couche "extérieure" est en polyéthylène, et
- la couche "intérieure" adjacente à chaque couche "extérieure" est formée par un mélange de polystyrène et de polyéthylène, incluant un compatibilisant.
- 10 10 Matériau selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que :
 - chaque couche "extérieure" est en polypropylène, et
- la couche "intérieure" adjacente à chaque couche "extérieure"
 est formée par un mélange d'acrylo-butadiène-styrène et de polypropylène,
 15 incluant un compatibilisant.









RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

N° d'enregistrement national

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche FA 611488 FR 0115606

Continue	DOCL	JMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS	Revendication(s)	Classement attribué à l'Invention per l'INPI
29 juin 1971 (1971-06-29)	atégorie	Citation du document avec Indication, en cas de besoin, des parties pertinantes	- Constanting	a revenuon per rineri
29 septembre 1981 (1981-09-29) * le document en entier * X FR 2 494 184 A (ATO CHIMIE) 21 mai 1982 (1982-05-21) * le document en entier * X DATABASE WPI Section Ch, Neek 198102 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A32, AN 1981-011390 XP002205261 Å JP 55 144158 A (DAINIPPON INK & CHEM KK) , 10 novembre 1980 (1980-11-10) * abrégé * X DATABASE WPI Section Ch, Neek 200026 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A17, AN 2000-297412 XP0022052626 Å JP 2000 085071 A (DAICEL CHEM IND LTD), 28 mars 2000 (2000-03-28) * abrégé * X US 4 464 439 A (CASTELEIN JEAN) 7 août 1984 (1984-08-07) * le document en entier * X US 5 344 714 A (SU TIEN-KUEI) 6 septembre 1994 (1994-09-06) * le document en entier *	,	29 juin 1971 (1971-06-29)	1-3	
21 mai 1 982 (1982-05-21) * le document en entier * X DATABASE WPI Section Ch, Week 198102 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A32, AN 1981-011390 XP002206261 Å JP 55 144158 A (DAINIPPON INK & CHEM KK), 10 novembre 1980 (1980-11-10) * abrégé * X DATABASE WPI Section Ch, Week 200026 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A17, AN 2000-297412 XP000206262 Å JP 2000 085071 A (DAICEL CHEM IND LTD), 28 mars 2000 (2000-03-28) * abrégé * X US 4 464 439 A (CASTELEIN JEAN) 7 août 1984 (1984-08-07) * le document en entier * X US 5 344 714 A (SU TIEN-KUEI) 6 septembre 1994 (1994-09-06) * le document en entier *	(29 septembre 1981 (1981-09-29)	1-3,5	
Section Ch, Week 198102 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A22, AM 1981-011390 XP002206261 A JP 55 144158 A (DAINIPPON INK & CHEM KK), 10 novembre 1980 (1980-11-10) * abrégé * X DATABASE WPI Section Ch, Week 200026 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A17, AN 2000-297412 XP002206262 A JP 2000 085071 A (DAICEL CHEM IND LTD), 28 mars 2000 (2000-03-28) * abrégé * X US 4 464 439 A (CASTELEIN JEAN) 7 août 1984 (1984-09-07) * le document en entier * X US 5 344 714 A (SU TIEN-KUEI) 6 septembre 1994 (1994-09-06) * le document en entier *	(21 mai 1982 (1982-05-21)	1,4,7,8	
X DATABASE WPI Section Ch, Week 200026 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A17, AN 2000-297412 XP002206262 Å JP 2000 085071 A (DAICEL CHEM IND LTD), 28 mars 2000 (2000-03-28) * abrégé * X US 4 464 439 A (CASTELEIN JEAN) 7 a oolt 1994 (1994-08-07) * le document en entier * X US 5 344 714 A (SU TIEN-KUEI) 6 septembre 1994 (1994-09-06) * le document en entier *	(Section Ch, Week 198102 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A32, AM 1981-011390 XP002206261 å JP 55 144158 A (DAINIPPON INK & CHEM KK) , 10 novembre 1980 (1980-11-10)	1,7,8	
7 août 1984 (1984-08-07) * Te document en entier * X US 5 344 714 (SU TIEN-KUEI) 6 septembre 1994 (1994-09-06) * Te document en entier *	(DATABASE WPI Section Ch, Week 200026 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class Al7, AN 2000-297412 XP002206262 A JP 2000 085071 A (DAICEL CHEM IND LTD), 28 mars 2000 (2000-03-28)	1,5,6	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (INLCL7) B32B
6 septembre 1994 (1994-09-06) * le document en entier *		7 août 1984 (1984-08-07)	1,5,6	
		6 septembre 1994 (1994-09-06)	1	
-/			9	
Date d'achtivoment de la recherche Examinatour		Date d'achivement de la recherche		Examinatour
16 julillet 2002 Ibarrola Torres, (CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS I: théorie au principle à le base de l'insperieu			Ibar	rrola Torres, 0

X : particulièrement partinent à lui seul Y : particulièrement partinent en combinaison avec un autre document de la mêma catégorie A : arrèra-pian lechnologique O : divulgation non-àcrite P : document intercatieire

T: théorie ou principe à la base de l'inventio E: document de brevet bénéficiant d'une de à la date de dépôt et qui ma été publé q de dépôt ou qu'à une date postérieure. D: cité dans la demande L: cité pour d'autres relsons

[&]amp; : membre de la même famille, document correspondant



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des demlères revendications déposées avant le commencement de la recherche

FA 611488 FR 0115606

	JMENTS CONSIDÉRÉS CO		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
atégorie	Citation du document avec indicatio des parties pertinentes	n, en cas de basoin,		
	GB 1 436 875 A (PLASTO JOHN) 26 mai 1976 (197 * le document en entic	76-05 - 26)	1	-
	- To addament on cherk		10	
		()		
				DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
			1	
		0		
	***************************************	Date d'achèvement de le recherche	1	Examinateur
	ATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS	16 juillet 2002 T: théorie ou principe		rola Torres, 0

1 PO FORM 1553 12.39 (P04C14)

X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrêre-plan technologique O : divuigation non-écrite P : document intercalaire

T: théorie ou principe à la base de l'invention E: document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la dete de dépôt et qui r'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D: cité dans la demande L: cité pour d'autres raisons

& : membre de la même famille, document correspondant

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0115606 FA 611488

La présente annova indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le repport de recherche prélimitaire visé d'a-dissus. Les dis membres envi contenus au inférier informatique de l'Office européen des brevets à la date Δl 6–07–2002 Les remardigmentants fournés au tinde informatique de l'Office européen des brevets à la date Δl 6–07 de l'Office européen des brevets, not le Padmistration française

Document brevet au rapport de reche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 3589976	Α	29-06-1971	BE	712685 A	23-09-1968
US 4292355	Α	29-09-1981	AUCUN		
FR 2494184	A	21-05-1982	FR BE	2494184 A1 891183 A1	21-05-1982 16-03-1982
JP 55144158	A	10-11-1980	AUCUN		
JP 2000085071	Α	28-03-2000	AUCUN		
US 4464439	Α	07-08-1984	IT DE EP	1167711 B 3271317 D1 0060526 A2	13-05-1987 03-07-1986 22-09-1982
US 5344714	Α	06-09-1994	CA	2102365 A1	05-05-1994
GB 1436875	A	26-05-1976	BE CA DE NL SE	818444 A4 1052962 A1 2437421 A1 7410203 A 7409979 A	02-12-1974 24-04-1979 20-02-1975 06-02-1975 05-02-1975